

WEST

Generat Collection

L4: Entry 29 of 45

File: JPAB

Dec 15, 1998

PUB-NO: JP410330961A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10330961 A

TITLE: ARTICLE HAVING COATING FOR DECORATION AND PROTECTION

PUBN-DATE: December 15, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WELTY, RICHARD P

PETERSEN, JOHN H

JONTE, PATRICK

TRENDELMAN, CARL W

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MASCO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10156567

APPL-DATE: April 28, 1998

INT-CL (IPC): C23C 28/00; C23C 14/16; C25D 5/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an article applied with coating giving exceedingly lustrous brass appearance and having wear-resistance, corrosion resistance and oxidation resistance.

SOLUTION: This article is coated with a nickel layer 13, a chromium layer 21, a layer 22 composed of heat resistant non-noble metal or metal alloy such as zirconium, titanium, hafnium, tantalum, zirconium - titanium alloy or the like, a sandwich layer 26 composed of plural alternate layers of a heat resistant non-noble metal compound or a non-noble metal alloy compound and heat resistant non-noble metal or heat resistant non-noble metal alloy, a layer 22 composed of a heat resistant non-noble metal compound or a metal alloy compound and a layer 32 composed of reaction products of heat resistant non-noble metal oxide, heat resistant non-noble metal alloy oxide or heat resistant non-noble metal or metal alloy, oxygen and nitrogen.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330961

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

B

14/16

14/16

C

C 2 5 D 5/12

C 2 5 D 5/12

審査請求 未請求 請求項の数30 O L 外国語出願 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平10-156567

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月28日

(31) 優先権主張番号 8 4 6 9 8 7

(32) 優先日 1997年4月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 598073235

マスコ コーポレーション

アメリカ合衆国 ミシガン州, テイラー,

バン ボーン ロード 21001

(72) 発明者 リチャード ビー. ウエルティ

アメリカ合衆国 コネチカット州ボールダ

ー, モンロー ドライブ 4279 - シー

(72) 発明者 ジョン エイチ. ピーターセン

アメリカ合衆国 コネチカット州ボールダ

ー, アッシュフィールド コート 4728

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

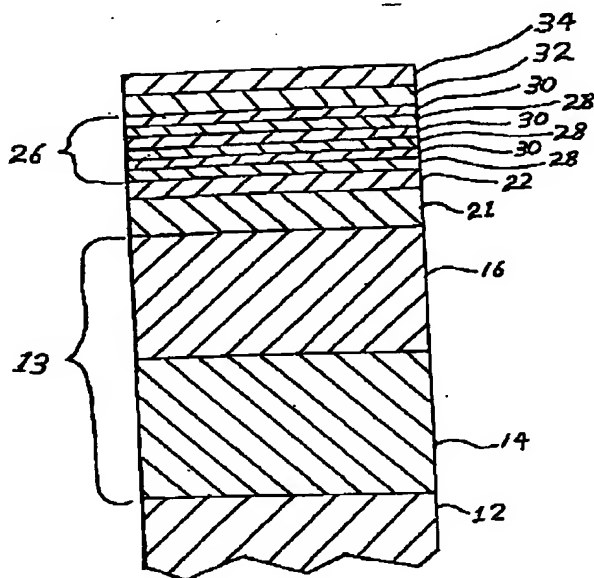
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾・保護用被覆を有する物品

(57) 【要約】

【課題】 非常に光沢のある真鍮外観を与える被覆を備え、耐摩耗性、防食性及び耐酸性を備えた物品を提供すること。

【解決手段】 ニッケル層；クロム層；ジルコニウム、チタン、ハフニウム、タンタル、ジルコニウム-チタン合金等の、耐熱性の非貴金属又は金属合金からなる層；耐熱性の非貴金属化合物又は耐熱性の非貴金属合金化合物、及び耐熱性の非貴金属又は耐熱性の非貴金属合金からなる、複数の交互になる層からなるサンドイッチ層；耐熱性の非貴金属化合物又は金属合金化合物からなる層；並びに耐熱性の非貴金属酸化物、耐熱性の非貴金属合金酸化物、又は、耐熱性の非貴金属若しくは金属合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層で、被覆されている物品。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 物品の表面の少なくとも一部に、
ニッケルからなる少なくとも1つの層；クロムからなる層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、及び、ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる、複数の交互になる層からなる、サンドイッチ層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物からなる層；並びに、酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金の酸化物からなる層を含む被覆を有する、上記物品。

【請求項2】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物からなる層がジルコニウム化合物からなる、請求項1記載の物品。

【請求項3】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層がジルコニウムからなる、請求項1記載の物品。

【請求項4】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物からなる層がジルコニウム化合物からなる、請求項3記載の物品。

【請求項5】 ジルコニウム化合物からなる層が窒化ジルコニウムからなる、請求項4記載の物品。

【請求項6】 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金の酸化物からなる層が酸化ジルコニウムからなる、請求項5記載の物品。

【請求項7】 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金の酸化物からなる層が酸化ジルコニウムからなる、請求項2記載の物品。

【請求項8】 ニッケルからなる少なくとも1つの層がニッケルからなる1つの層からなる、請求項6記載の物品。

【請求項9】 ニッケルからなる少なくとも1つの層がニッケルからなる1つの層からなる、請求項1記載の物品。

【請求項10】 ニッケルからなる少なくとも1つの層がニッケルからなる、2つの異なる層からなる、請求項6記載の物品。

【請求項11】 ニッケルからなる層の1つが半光輝ニッケルからなる、請求項10記載の物品。

【請求項12】 ニッケルからなる第2の層が光輝ニッケルからなる、請求項11記載の物品。

【請求項13】 ニッケルからなる少なくとも1つの層がニッケルからなる、2つの異なる層からなる、請求項1記載の物品。

【請求項14】 ニッケルからなる層の1つが半光輝ニッケルからなる、請求項13記載の物品。

【請求項15】 ニッケルからなる第2の層が光輝ニッケルからなる、請求項14記載の物品。

【請求項16】 物品の表面の少なくとも一部に、
ニッケルからなる少なくとも1つの層；クロムからなる層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、及び、ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる、複数の交互になる層からなる、サンドイッチ層；ジルコニウム化合物、チタン化合物からなる層；並びに、
10 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層を含む被覆を有する、上記物品。

【請求項17】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層がジルコニウムからなる、請求項16記載の物品。

【請求項18】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物からなる層がジルコニウム化合物からなる、請求項17記載の物品。

【請求項19】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層がジルコニウムと、酸素と、窒素との反応生成物からなる、請求項18記載の物品。

【請求項20】 物品の表面の少なくとも一部に、
半光輝ニッケルからなる層；光輝ニッケルからなる層；クロムからなる層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金の窒化物、及び、
20 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる、複数の交互になる層からなる、サンドイッチ層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金の窒化物からなる層；並びに、
30 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金の酸化物からなる層を含む被覆を有する、上記物品。

【請求項21】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層が、ジルコニウムからなる、請求項20記載の物品。

【請求項22】 窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金の窒化物からなる層が窒化ジルコニウムからなる、請求項21記載の物品。

【請求項23】 酸化ジルコニウム、酸化チタン又はジルコニウム-チタン合金の酸化物からなる層が酸化ジルコニウムからなる、請求項22記載の物品。

【請求項24】 物品の表面の少なくとも一部に、
半光輝ニッケルからなる層；光輝ニッケルからなる層；クロムからなる層；ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金の窒化物、及び、
40 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる、複数の交互になる層からなる、サンドイッチ層；窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-

チタン合金の窒化物からなる層；並びにジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層を含む被覆を有する、上記物品。

【請求項25】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層がジルコニウムからなる、請求項24記載の物品。

【請求項26】 窒化ジルコニウム、窒化チタン又はジルコニウム-チタン合金の窒化物からなる層が窒化ジルコニウムからなる、請求項25記載の物品。

【請求項27】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層が、ジルコニウムと、酸素と、窒素との反応生成物からなる、請求項25記載の物品。

【請求項28】 物品の表面の少なくとも一部に、ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物、及び、ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる、複数の交互になる層からなる、サンドイッチ層；ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物からなる層；並びにジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層を含む被覆を有する、上記物品。

【請求項29】 ジルコニウム化合物、チタン化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物からなる層がジルコニウム化合物を含む、請求項28記載の物品。

【請求項30】 ジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層がジルコニウムからなる、請求項28記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、物品、特に真鍮物品の上に多層の装飾・保護用被覆を有する、上記物品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】蛇口、蛇口の縁飾り板、ドアの把手、ドアのハンドル、ドアの縁飾り板等の様々な真鍮物品で、まず初めに物品の表面を光沢が高まるまでバフでみがいて、つやを出し、次いでこの磨かれた表面の上に、アクリル、ウレタン、エポキシ等から構成されるもの等の、保護用有機コーティング剤を施すことが、現在の慣行である。この系は、バフでみがいて、つやを出す操作が、特に物品が複雑な形状のものである場合に、非常に労力のいるものであるという欠点を有する。また、既知の有機コーティング剤は、必ずしも望まれる程に耐久性があるとは限らず、酸によって化学作用を及ぼされやすい。それ故に、真鍮物品、更にはプラスチック、セラミック又は金属のいずれかの他の物品が、物品に、非常に光沢のある真鍮外観を与え

る被覆を備えており、耐磨耗性及び防食性を備え、また、高い耐酸性を備え得る場合は、極めて有利であろう。本発明は、その様な被覆を与える。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、物品の表面の少なくとも一部に蒸着させられた、多層の被覆を有する、プラスチック、セラミック、金属等の物品、好ましくは金属製の物品に関する。より詳細には、或る特別なタイプの金属又は金属化合物からなる多層に重ね合わされた金属層を、物品の表面に蒸着している、物品又は基体、特に、ステンレス鋼、アルミニウム、真鍮、亜鉛等の金属製の物品に関する。被覆は、装飾用であり、また防腐蚀性、耐磨耗性及び高い耐酸性を与える。被覆は、非常に光沢のある真鍮の外観を与える、即ち、真鍮の色調を有している。この様に、物品の上に被覆を有する物品の表面は、非常に光沢のある真鍮の表面を真似る。

【0004】1つの実施態様においては、物品はまず初めに、その表面上に、1以上の電気メッキされた層を置かれる。次いで、電気メッキされた層の一番上に、蒸気蒸着によって、1以上の蒸着された層が置かれる。他の実施態様においては、蒸着された層は、介在する電気メッキされた層を用いずに、物品の表面の上に直接被覆される。

【0005】物品の表面が、その上に、まず初めに連続する1以上の電気メッキされた層を有する実施態様において、基体の表面に直接蒸着された第1の層は、ニッケルで構成される。第1の層は、モノリシックであってもよいし、例えば、基体の表面に直接蒸着された半光輝ニッケル (semi-bright nickel)、及び、半光輝ニッケルの上に重ね合わされた光輝ニッケル (bright nickel) 等の、2つの異なるニッケル層から構成されていてもよい。クロムからなる層が、ニッケル層の上に置かれる。クロム層の上に、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、タンタル、ジルコニウム-チタン合金等の、耐熱性の非貴金属又は金属合金、好ましくはジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金からなる層が置かれる。耐熱性の金属又は耐熱性の金属合金からなる層の上に、耐熱性の非貴金属化合物又は耐熱性の非貴金属合金化合物、並びに、耐熱性の非貴金属又は耐熱性の非貴金属合金からなる、交互になる層からなる、サンドイッチ層が置かれる。サンドイッチ層の上に、耐熱性の非貴金属化合物又は金属合金化合物からなる層が置かれる。耐熱性の非貴金属化合物又は耐熱性の非貴金属合金化合物層の上に、耐熱性の非貴金属酸化物、耐熱性の非貴金属合金酸化物、若しくは、耐熱性の非貴金属又は金属合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層が置かれる。

【0006】ニッケル及びクロム層は、電気メッキによって被覆される。耐熱性の非貴金属又は耐熱性の非貴金属合金層、サンドイッチ層、耐熱性の非貴金属化合物又は耐熱性の非貴金属合金化合物層、並びに、耐熱性の非

貴金属酸化物、耐熱性の非貴金属合金酸化物又は耐熱性の非貴金属又は金属合金と、酸素と、窒素との反応生成物からなる層は、カソードアーク蒸着又はスパッタリング等の蒸着によって、被覆される。

【0007】

【発明の実施の形態】物品又は基体12は、プラスチック、セラミック、金属、金属合金等のいかなるメッキ可能な物質から構成されていてもよい。好ましくは、銅、銅、真鍮、亜鉛、アルミニウム、ニッケル合金等のメッキ可能な金属又は金属合金である。好ましい実施態様においては、基体は真鍮又は亜鉛である。

【0008】本発明の1つの実施態様において、図1に図示されている通り、第1の連続する層が、電気メッキによって、物品の表面の上に被覆される。第2の連続する層が、電気メッキされた層又は蒸着による層の表面上に被覆される。この実施態様において、ニッケル層13は、基体12の表面上に、従来のよく知られている電気メッキ法によって、蒸着させられ得る。これらの方法は、メッキ用溶液として、例えばワッツ浴 (Watts bath) 等の、従来の電気メッキ浴を使用することを含む。典型的に、この様な浴は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、及び、水に溶解したホウ酸を含有する。全ての塩化物、スルファミン酸塩及びフルオロホウ酸塩メッキ溶液もまた、使用され得る。これらの浴は、任意に、レベリング剤、光沢剤等の、多くの周知で従来使用されている化合物を含有していてもよい。鏡のように光輝くニッケル層を製造するために、少なくとも1種のI級の光沢剤及び少なくとも1種のII級の光沢剤を、メッキ用溶液に添加する。I級の光沢剤は、硫黄を含有する有機化合物である。II級の光沢剤は、硫黄を含有しない有機化合物である。II級の光沢剤はまた、レベリングをもたらす、硫黄を含有するI級の光沢剤を用いずに、メッキ浴に添加された際に、半光輝ニッケルを被覆することとなる。

【0009】これらのI級の光沢剤としては、アルキルナフタレン及びベンゼンスルホン酸；ベンゼン及びナフタレンジー及びトリスルホン酸；ベンゼン及びナフタレンスルホンアミド；並びにサッカリン、ビニルスルホンアミド、アリルスルホンアミド等のスルホンアミド及びスルホン酸が挙げられる。II級の光沢剤は一般に、例えばアセチレン系アルコール又はエチレン系アルコール、エトキシ化された及びプロポキシ化されたアセチレン系アルコール、クマリン、アルデヒド等の不飽和有機物質である。これらのI級及びII級の光沢剤は、当業者によく知られており、容易に商業的に入手可能である。それらは、特に、米国特許第4421611号明細書に記載されており、言及することによって本明細書に組み入れる。

【0010】ニッケル層は、半光輝ニッケル又は光輝ニッケル等の、モノリシック層から構成されてもよいし、

例えば半光輝ニッケルからなる層と光輝ニッケルからなる層の、2つの異なるニッケル層を含有する二重の層であってもよい。ニッケル層の厚みは一般に、約100万分の100 (0.000100) インチ、好ましくは約100万分の150 (0.000150) インチから、約100万分の3500 (0.0035) インチの範囲である。

【0011】当該技術分野では周知の通り、ニッケル層を基体の上に蒸着する前に、基体を、従来の周知の酸浴に置くことによって、酸活性化させる。

【0012】図1に図示されている通りの1つの実施態様において、ニッケル層13は、2つの異なるニッケル層14及び16から実際には成る。層14は、半光輝ニッケルで構成される一方、層16は、光輝ニッケルで構成される。この二重のニッケル被覆は、下にある基体に対して高い防腐性を与える。半光輝、硫黄を含まないメッキ14は、従来の電気メッキ法によって、基体12の表面上に直接蒸着される。次いで、半光輝ニッケル層14を含む基板12を、光輝ニッケルメッキ浴に置き、光輝ニッケル層16を、半光輝ニッケル層14の上に蒸着させる。

【0013】半光輝ニッケル層及び光輝ニッケル層の厚みは、高い防腐性を与えるのに効果的な厚みである。一般に、半光輝ニッケル層の厚みは、少なくとも約100万分の50 (0.00005) インチであり、好ましくは少なくとも約100万分の100 (0.0001) インチ、より好ましくは少なくとも約100万分の150 (0.00015) インチである。厚みの上限は一般に、重要ではなく、費用等の二次的考慮によって決まる。しかし、一般には、約100万分の1500 (0.0015) インチ、好ましくは約100万分の1000 (0.001) インチ、より好ましくは約100万分の750 (0.00075) インチの厚みを、越すべきではない。

【0014】一般に、光輝ニッケル層16の厚みは、少なくとも約100万分の50 (0.00005) インチであり、好ましくは少なくとも約100万分の125 (0.000125) インチ、より好ましくは少なくとも約100万分の250 (0.00025) インチである。光輝ニッケル層の厚みの上限範囲は、重要ではなく、費用等の考慮によって一般的には制御される。しかし、一般には、約100万分の2500 (0.0025) インチ、好ましくは約100万分の2000 (0.002) インチ、より好ましくは約100万分の1500 (0.0015) インチの厚みを、越すべきではない。光輝ニッケル層16はまた、基体の不備を覆う又は埋める傾向のある、レベリング層としても機能する。

【0015】ニッケル層13、好ましくは光輝ニッケル層16の上に、クロムからなる層21が置かれる。クロム層21は、従来の周知のクロム電気メッキ技術によっ

て、層16の上に蒸着され得る。様々なクロムメッキ浴に加えて、これらの技術は、Brassard「装飾用電気メッキトランジションにおける方法 (Decorative Electroplating -A Process in Transition)」, Metal Finishing、105~108頁、1988年6月; Zaki「クロムメッキ」PF Directory、146~160頁; 米国特許第4460438号明細書; 同第4234396号明細書; 及び同第4093522号明細書に開示されており、これら全ては、言及することによって本明細書に組み入れる。

【0016】クロムメッキ浴は、よく知られており、商業的に入手可能である。典型的なクロムメッキ用は、クロム酸又はそれらの塩、及び、硫酸塩又はフッ化物等の触媒イオンを含有している。触媒イオンは、硫酸又はその塩、並びに、フルオロケイ酸によって与えられ得る。浴は、約112~116°Fの温度下で操作され得る。典型的には、クロムメッキでは、約5~9ボルトで、約150アンペア/平方フィートの電流密度が使用される。

【0017】クロム層の厚みは一般に、少なくとも約100万分の2 (0.000002) インチであり、好ましくは少なくとも約100万分の5 (0.000005) インチ、より好ましくは少なくとも約100万分の8 (0.000008) インチである。一般に厚みの上限範囲は、重要ではなく、費用等の副次的考慮によって決定される。しかし、一般には、クロム層の厚みは、約100万分の60 (0.00006) インチ、好ましくは約100万分の50 (0.00005) インチ、より好ましくは約100万分の40 (0.00004) インチを越すべきではない。

【0018】クロム層21の上に、ハフニウム、タンタル、ジルコニウム、チタン、ジルコニウム-チタン合金等の耐熱性の非貴金属又は金属合金、好ましくはジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金、より好ましくはジルコニウムからなる層22が置かれる。

【0019】層22は、カソードアーク蒸着 (CAE) 又はスパッタリング等の蒸着を含む、従来よく知られている技術によって、層21の上に蒸着される。スパッタリング技術及び装置は、特に、J.Vossen及びW.Kern「薄膜法I」、Academic Press、1991年; R.Boxman等「真空アーク科学及び技術に係るハンドブック」、Noyes Pub.、1995年; 米国特許第4162954号明細書; 及び同第4591418号明細書に開示されており、これらの全ては、言及することによって本明細書中に組み入れる。

【0020】簡単に言うと、スパッタリング蒸着法において、カソードである、耐熱性金属 (チタン又はジルコニウム等) ターゲット、及び、基体は、真空チャンバーに置かれる。チャンバー内の空気は、排気させられて、チャンバー内に真空状態が生じている。アルゴン等の不

活性ガスを、チャンバーに導入する。ガス粒子をイオン化させ、ターゲットまで加速させて、チタン又はジルコニウム原子を取り除く。次いで、取り除かれたターゲット物質を、基体の上に被覆フィルムとして蒸着させるのが典型的である。

【0021】カソードアーク蒸着では、典型的に数百アンペアのアークを、ジルコニウム、チタン等の金属カソードの表面に打ち当てる。アークは、カソード物質を蒸発させ、次いでそれは基体の上で凝縮され、被覆を形成する。

【0022】層22の厚みは一般に、少なくとも約100万分の0.25 (0.00000025) インチであり、好ましくは少なくとも約100万分の0.5 (0.0000005) インチ、より好ましくは少なくとも約100万分の1 (0.000001) インチである。厚みの上限範囲は、重要ではなく、費用等の考慮に一般には依存する。しかし、一般には、層22は、約100万分の50 (0.00005) インチ、好ましくは約100万分の15 (0.000015) インチ、より好ましくは約100万分の10 (0.000010) より厚くなるべきではない。

【0023】本発明の好ましい実施態様において、層22は、チタン、ジルコニウム又はジルコニウム-チタン合金、好ましくはジルコニウムで構成され、スパッタリング又はカソードアーク蒸着によって蒸着される。

【0024】耐熱性の非貴金属化合物又は耐熱性の非貴金属合金化合物28、並びに、耐熱性の非貴金属又は耐熱性の非貴金属合金30からなる、交互になる層からなるサンドイッチ層26が、ジルコニウム、ジルコニウム-チタン合金等の耐熱性金属又は耐熱性金属合金層22の上に置かれる。この様な構造は、図1及び図2に図示されている (図中、22は耐熱性金属又は耐熱性金属合金層、好ましくはジルコニウム又はジルコニウム-チタン合金を表し、26はサンドイッチ層を表し、28は耐熱性の非貴金属化合物層又は耐熱性の非貴金属合金化合物層を表し、30は耐熱性の非貴金属層又は耐熱性の非貴金属合金層を表す。)。

【0025】層30からなる耐熱性の非貴金属及び耐熱性の非貴金属合金としては、ハフニウム、タンタル、チタン、ジルコニウム、ジルコニウム-チタン合金、ジルコニウム-ハフニウム合金等が挙げられ、好ましくはジルコニウム、チタン又はジルコニウム-チタン合金であり、より好ましくはジルコニウム、又は、ジルコニウム-チタン合金である。

【0026】層28からなる耐熱性の非貴金属化合物及び耐熱性の非貴金属合金化合物としては、ハフニウム化合物、タンタル化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、ジルコニウム-チタン合金化合物等が挙げられ、好ましくはチタン化合物、ジルコニウム化合物又はジルコニウム-チタン合金化合物であり、より好ましくはジ

ルコニウム化合物である。これらの化合物は、窒化物、炭化物及び炭窒化物から選択されるが、窒化物が好ましい。この様に、チタン化合物は、窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンから選択されるが、窒化チタンが好ましい。ジルコニウム化合物は、窒化ジルコニウム、炭化ジルコニウム及び炭窒化ジルコニウムから選択されるが、窒化ジルコニウムが好ましい。

【0027】サンドイッチ層26は一般に、約100万分の2(0.000002)インチ〜約100万分の40(0.00004)インチの平均厚みを有しており、好ましくは約100万分の4(0.000004)インチ〜約100万分の35(0.000035)インチであり、より好ましくは約100万分の6(0.000006)インチ〜約100万分の30(0.00003)インチである。

【0028】層28及び30のそれぞれの厚みは一般に、少なくとも約100万分の0.01(0.0000001)インチであり、好ましくは少なくとも約100万分の0.25(0.00000025)インチ、より好ましくは少なくとも約100万分の0.5(0.0000005)インチである。一般には、層28及び30は、約100万分の15(0.000015)インチ、好ましくは約100万分の10(0.00001)インチ、より好ましくは約100万分の5(0.000005)インチより厚くするべきではない。

【0029】サンドイッチ層26の形成方法は、スパッタリング又はカソードアーク蒸着を使用して、ジルコニウム、チタン等の耐熱性の非貴金属からなる層30を蒸着させ、次いで反応性スパッタリング又は反応性カソードアーク蒸着によって、窒化ジルコニウム又は窒化チタン等の耐熱性の非貴金属窒化物からなる層28を蒸着させることによる。

【0030】好ましくは、窒素ガスの流量は、反応性スパッタリング等の蒸着の間、0(窒素ガスがないか、又は、低減値が導入させられている)から、所望の値での窒素の導入まで、変えられて(バルス化させられ)、サンドイッチ層26に、金属30及び金属窒化物28からなる複数の交互になる層を形成する。

【0031】サンドイッチ層26中の、耐熱性の金属30と、耐熱性の金属化合物層28との交互になる層の数は一般に、少なくとも約2であり、好ましくは少なくとも約4であり、より好ましくは少なくとも約6である。一般に、サンドイッチ層26中の、耐熱性の金属30と、耐熱性の金属化合物28との交互になる層の数は、約50を超えるべきではなく、好ましくは約40、より好ましくは約30を超えるべきではない。

【0032】図1及び図2に図示されている通り、本発明の1つの実施態様において、サンドイッチ層26の上に、耐熱性の非貴金属化合物又は耐熱性の非貴金属合金化合物、好ましくは、窒化物、炭化物又は炭窒化物、よ

り好ましくは窒化物からなる層32が蒸着されている。

【0033】層32は、ハフニウム化合物、タンタル化合物、チタン化合物、ジルコニウム-チタン合金化合物又はジルコニウム化合物、好ましくはチタン化合物、ジルコニウム-チタン合金化合物又はジルコニウム化合物であり、より好ましくはジルコニウム化合物で構成される。チタン化合物は、窒化チタン、炭化チタン及び炭窒化チタンから選択されるが、窒化チタンが好ましい。ジルコニウム化合物は、窒化ジルコニウム、炭窒化ジルコニウム及び炭化ジルコニウムから選択されるが、窒化ジルコニウムが好ましい。

【0034】層32は、耐摩耗性、及び例えば光沢のある真鍮等の、所望の色彩又は外観を与える。層32は、周知の従来の、例えば反応性スパッタリングやカソードアーク蒸着等の、蒸着技術のいずれかによって、層26の上に蒸着される。

【0035】反応性カソードアーク蒸着及び反応性スパッタリングは一般に、反応性ガスが、取り除かれたターゲット物質と反応する、チャンバーに導入されること以外は、通常のスパッタリング及びカソードアーク蒸着と同様である。従って、窒化ジルコニウムが層32である場合、カソードはジルコニウムで構成され、窒素がチャンバーに導入される反応性ガスである。ジルコニウムと反応するのに利用できる窒素の量を制御することによって、窒化ジルコニウムの色を、様々な色合いの真鍮の色と同じになるように、調節し得る。

【0036】層32は、耐摩耗性を与えるのに少なくとも効果的な厚みを有する。一般にこの厚みは、少なくとも100万分の0.1(0.0000001)インチであり、好ましくは少なくとも100万分の1(0.000001)インチ、より好ましくは少なくとも100万分の2(0.000002)インチである。厚みの上限範囲は、一般に重要ではなく、費用等の副次的考慮に依存する。一般には、約100万分の30(0.00003)インチ、好ましくは約100万分の25(0.000025)インチ、より好ましくは約100万分の20(0.000020)インチの厚みを越すべきでない。

【0037】窒化ジルコニウムは、光沢のある真鍮の外観を最も厳密に与える時に、好ましい被覆物質である。

【0038】本発明の1つの実施態様において、耐熱性の非貴金属又は金属合金と、酸素等の酸素を含有するガスと、窒素との反応生成物からなる層34が、層32の上に蒸着される。本発明を実施する際に使用され得る金属は、適する条件下、例えば、酸素及び窒素からなる反応性ガス使用下で、金属酸化物及び金属窒化物の両方を形成し得る金属である。金属は、例えば、タンタル、ハフニウム、ジルコニウム、ジルコニウム-チタン合金及びチタンであり、好ましくはチタン、ジルコニウム-チタン合金及びジルコニウムであり、より好ましくはジルコニウムである。

【0039】金属又は金属合金と、酸素と、窒素との反応生成物は一般に、金属又は金属合金の酸化物、金属又は金属合金の窒化物、及び、金属又は金属合金のオキシ窒化物で構成される。従って、例えば、ジルコニウムと、酸素と、窒素との反応生成物は、酸化ジルコニウム、窒化ジルコニウム及びオキシ窒化ジルコニウムからなる。酸化ジルコニウム及び窒化ジルコニウム合金を含む、かかる金属酸化物及び金属窒化物；それらの調製方法；並びに蒸着は、従来のものであり、周知であり、特に、米国特許第5367285号明細書に開示されており、この開示は、言及することによって本明細書中に組み入れる。

【0040】層34は、反応性スパッタリング及びカソードアーク蒸着を含む、周知の、従来の蒸着技術によって、蒸着され得る。

【0041】他の実施態様では、層34が耐熱性の金属又は耐熱性の金属合金と、酸素と、窒素との反応生成物で構成されるのに代わって、それは、耐熱性の非貴金属酸化物又は耐熱性の非貴金属合金酸化物で構成される。層34が構成される、耐熱性の金属酸化物及び耐熱性の金属合金酸化物としては、限定されるものではないが、酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及びジルコニウム-チタン合金の酸化物等が挙げられ、好ましくは酸化チタン、酸化ジルコニウム、及びジルコニウム-チタン合金の酸化物であり、より好ましくは酸化ジルコニウムである。これらの酸化物及びそれらの調製方法は、従来のものであり、周知である。

【0042】(i) 耐熱性の非貴金属又は耐熱性の非貴金属合金、酸素及び窒素の反応生成物、又は、(ii) 耐熱性の非貴金属酸化物又は耐熱性の非貴金属合金酸化物を含む、層34は一般に、高い耐酸性を与えるのに少なくとも効果的な厚みを有する。一般にこの厚みは、少なくとも約100万分の0.05(0.00000005)インチであり、好ましくは少なくとも約100万分の0.1(0.0000001)インチ、より好ましくは少なくとも約100万分の0.15(0.0000015)インチである。一般に層34は、約100万分の5(0.000005)インチ、好ましくは約100万分の2(0.000002)インチ、より好ましくは約100万分の1(0.000001)インチより、厚くなるべきでない。

【0043】図2に図示されている実施態様において、蒸気蒸着された被覆層22、26、32及び34は、いかなる介在する電気メッキされた層の存在なくして、基体12の表面上に、直接被覆されている。参照番号22、26、28、32及び34は、図1に対して、以前に記載されたのと同じ層を表している。

【0044】本発明をより容易に理解し得るために、以下の実施例を与える。実施例は、例示であり、本発明はそれに限定されるものではない。

【0045】

【実施例】

実施例1

pH8.9~9.2、温度180~200°Fに、約10分間保持されている、標準で周知の石鹼、洗剤、解こう剤等を含有する従来の浸漬洗浄剤浴に、真鍮の蛇口を置く。次いで、真鍮の蛇口を、従来の超音波アルカリ性洗浄剤浴に置く。超音波洗浄剤浴のpHは8.9~9.2であり、温度約160~180°Fで保持されており、従来の周知の石鹼、洗剤、解こう剤等を含有する。超音波洗浄した後、蛇口を濯いで、従来のアルカリ性の電気洗浄浴(electro cleaner bath)に置く。電気洗浄浴は、温度約140~180°F、pH約10.5~11.5に保持されており、標準の従来の洗剤を含有する。次いで、蛇口を2度濯いで、従来の酸活性化剤浴に置く。酸活性化剤浴のpHは、約2.0~3.0で、周囲温度であり、フッ化ナトリウムをベースとした酸の塩を含有している。次いで、蛇口を2回濯いで、約12分間、光輝ニッケルメッキ浴に置く。

【0046】光輝ニッケル浴は一般に、温度約130~150°F、pH約4.0に保持されており、NiSO₄、NiCl₂、ホウ酸、及び、光沢剤を含有する、従来の浴である。平均厚みが約100万分の400(0.0004)インチの光輝ニッケル層が、蛇口の表面上に蒸着される。光輝ニッケルがメッキされた蛇口を3回濯いで、次いで、従来のクロムメッキ装置を使用する、従来の商業的に入手可能な6価のクロムメッキ浴に、約7分間置く。6価のクロム浴は、クロム酸を約32オンス/ガロン含有する、従来のものであり、周知の浴である。浴はまた、従来の周知のクロムメッキ添加剤も含有している。浴は、温度約112~116°Fに保持されており、混合された硫酸塩/フッ化物触媒を使用する。硫酸塩に対するクロム酸の比は、約200:1である。約100万分の10(0.00001)インチのクロム層が、光輝ニッケル層の表面上に蒸着される。蛇口を、脱イオン水中で完全に濯いで、次いで乾燥する。

【0047】クロムメッキされた蛇口を、カソードアーク蒸着メッキ容器に置く。容器は一般に、ポンプを使用して、排気させられるように適合させられている、真空のチャンバーを含有する、円筒形の封入容器である。アルゴンガス源は、チャンバーへのアルゴンの流量を変えるための調節可能なバルブによって、チャンバーに接続されている。加えて、窒素ガス源は、チャンバーへの窒素の流量を変えるための調節可能なバルブによって、チャンバーに接続されている。

【0048】円筒形のカソードが、チャンバーの中央に据え付けられ、可変性の直流電源の負極の出力に接続されている。電源の正極側は、チャンバー壁に接続されている。カソード物質は、ジルコニウムからなる。

【0049】メッキされた蛇口を、スピンドルの上に据

14

10

20

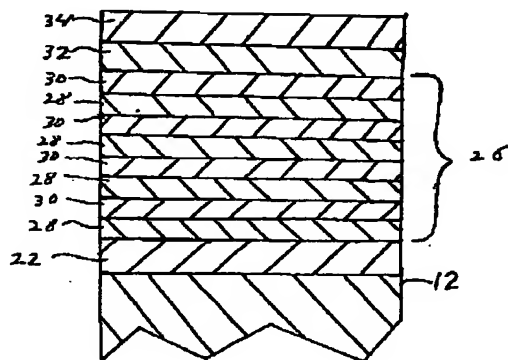
20

30

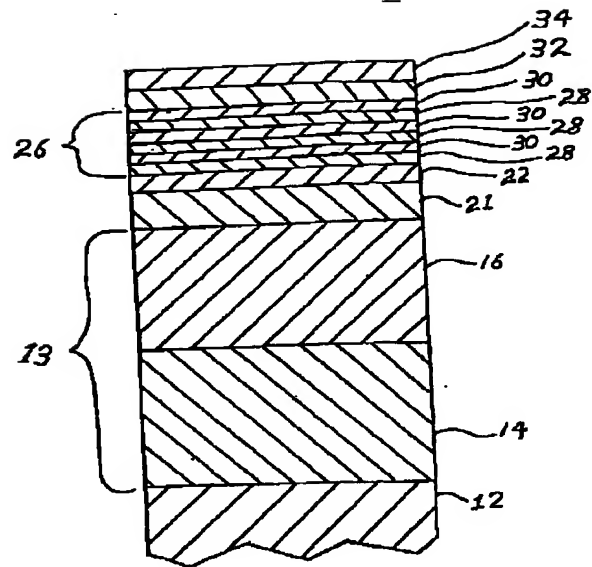
【図面の簡単な説明】

【図2】蒸着された被覆が、介在する電気メッキされた層を用いずに、物品の表面の上に直接被覆されている以外は、図1と同様の図である。

【图2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 パトリック ヨンテ
アメリカ合衆国 インディアナ州イー ダ
ンビル, エス クラウン 450, 1739

(72)発明者 カール ダブリュ. トレンデルマン
アメリカ合衆国 インディアナ州カーネ
ル, ビビアン ドライブ 1213

【外国語明細書】

ARTICLE HAVING A DECORATIVE AND
PROTECTIVE COATINGField of the Invention

This invention relates to articles, in particular brass articles, with a multi-layer decorative and protective coating thereon.

Background of the Invention

It is currently the practice with various brass articles such as faucets, faucet escutcheons, door knobs, door handles, door escutcheons and the like to first buff and polish the surface of the article to a high gloss and to then apply a protective organic coating, such as one comprised of acrylics, urethanes, epoxies, and the like, onto this polished surface. This system has the drawback that the buffing and polishing operation, particularly if the article is of a complex shape, is labor intensive. Also, the known organic coatings are not always as durable as desired, and are susceptible to attack by acids. It would, therefore, be quite advantageous if brass articles, or indeed other articles, either plastic, ceramic, or metallic, could be provided with a coating which gave the article the appearance of highly polished brass, provided wear resistance and corrosion protection, and also provided improved acid resistance. The present invention provides such a coating.

Summary of the Invention

The present invention is directed to an article such as a plastic, ceramic, or metallic, preferably a metallic article, having a multi-layer coating deposited on at least a portion of its surface. More particularly, it is directed to an article or substrate, particularly a metallic article such as stainless steel, aluminum, brass or zinc, having deposited on its surface multiple superposed metallic layers of certain specific types of metals or metal compounds. The coating is decorative and also provides corrosion resistance, wear resistance and improved resistance to acids. The coating provides the appearance of highly polished brass, i.e. has a brass color tone. Thus, an article surface having the coating thereon simulates a highly polished brass surface.

In one embodiment the article first has deposited on its surface one or more electroplated layers. On top of the electroplated layers is then deposited, by vapor deposition, one or more vapor deposited layers. In another embodiment the vapor deposited layers are applied directly onto the article surface without any intervening electroplated layers.

In the embodiment where the article surface has a first series of one or more layers electroplated thereon a first layer deposited directly on the surface of the substrate is comprised of nickel. The first layer may be monolithic or it may consist of two

different nickel layers such as, for example, a semi-bright nickel layer deposited directly on the surface of the substrate and a bright nickel layer superimposed over the semi-bright nickel layer. Disposed over the nickel layer is a layer comprised of chrome. Over the chrome layer is a layer comprised of a non-precious refractory metal or metal alloy such as zirconium, titanium, hafnium, tantalum, or zirconium-titanium alloy, preferably zirconium, titanium, or zirconium-titanium alloy. Over the layer comprised of refractory metal or refractory metal alloy is a sandwich layer comprised of alternating layers of a non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound and a non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy. Over the sandwich layer is a layer comprised of non-precious refractory metal compound or metal alloy compound. Over the non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound layer is a layer comprised of non-precious refractory metal oxide, non-precious refractory metal alloy oxide, or reaction products of non-precious refractory metal or metal alloy, oxygen and nitrogen.

The nickel and chrome layers are applied by electroplating. The non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy layer, sandwich layer, non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound layer, and layer comprised of non-precious refractory metal oxide, non-precious

refractory metal alloy oxide, or reaction products of non-precious refractory metal or metal alloy, oxygen and nitrogen are applied by vapor deposition such as cathodic arc evaporation or sputtering.

Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is a cross-sectional view, not to scale, of a portion of the substrate having the multi-layer coating deposited by electroplating and vapor deposition on its surface; and

FIG. 2 is a view similar to Fig. 1 except that the vapor deposited coating is applied directly onto the surface of the article without any intervening electroplated layers.

Description of the Preferred Embodiment

The article or substrate 12 can be comprised of any platable material such as plastic, ceramic, metal or metallic alloy. Preferably, it is a platable metal or metallic alloy such as copper, steel, brass, zinc, aluminum, nickel alloys, and the like. In preferred embodiments the substrate is brass or zinc.

In one embodiment of the instant invention, as illustrated in Fig. 1, a first series of layers is applied onto the surface of the article by electroplating. A second series of layers is applied onto the surface of the electroplated layer or layers by vapor deposition. In this embodiment a nickel layer 13 may be deposited on the surface of the substrate 12 by conventional and well-known electroplating processes. These processes include using a conventional electroplating bath such as, for example, a Watts bath

as the plating solution. Typically such baths contain nickel sulfate, nickel chloride, and boric acid dissolved in water. All chloride, sulfamate and fluoroborate plating solutions can also be used. These baths can optionally include a number of well known and conventionally used compounds such as leveling agents, brighteners, and the like. To produce specularly bright nickel layer at least one brightener from class I and at least one brightener from class II is added to the plating solution. Class I brighteners are organic compounds which contain sulfur. Class II brighteners are organic compounds which do not contain sulfur. Class II brighteners can also cause leveling and, when added to the plating bath without the sulfur-containing class I brighteners, result in semi-bright nickel deposits. These class I brighteners include alkyl naphthalene and benzene sulfonic acids, the benzene and naphthalene di- and trisulfonic acids, benzene and naphthalene sulfonamides, and sulfonamides such as saccharin, vinyl and allyl sulfonamides and sulfonic acids. The class II brighteners generally are unsaturated organic materials such as, for example, acetylenic or ethylenic alcohols, ethoxylated and propoxylated acetylenic alcohols, coumarins, and aldehydes. These Class I and Class II brighteners are well known to those skilled in the art and are readily commercially available. They are described, inter alia, in U.S. Patent No. 4,421,611 incorporated herein by reference.

The nickel layer can be comprised of a monolithic layer such as semi-bright nickel or bright nickel, or it can be a duplex layer containing two different nickel layers, for example, a layer comprised of semi-bright nickel and a layer comprised of bright nickel. The thickness of the nickel layer is generally in the range of from about 100 millionths (0.000100) of an inch, preferably about 150 millionths (0.000150) of an inch to about 3,500 millionths (0.0035) of an inch.

As is well known in the art before the nickel layer is deposited on the substrate the substrate is subjected to acid activation by being placed in a conventional and well known acid bath.

In one embodiment as illustrated in Fig. 1, the nickel layer 13 is actually comprised of two different nickel layers 14 and 16. Layer 14 is comprised of semi-bright nickel while layer 16 is comprised of bright nickel. This duplex nickel deposit provides improved corrosion protection to the underlying substrate. The semi-bright, sulfur-free plate 14 is deposited by conventional electroplating processes directly on the surface of substrate 12. The substrate 12 containing the semi-bright nickel layer 14 is then placed in a bright nickel plating bath and the bright nickel layer 16 is deposited on the semi-bright nickel layer 14.

The thickness of the semi-bright nickel layer and the bright nickel layer is a thickness effective to provide improved corrosion

protection. Generally, the thickness of the semi-bright nickel layer is at least about 50 millionths (0.00005) of an inch, preferably at least about 100 millionths (0.0001) of an inch, and more preferably at least about 150 millionths (0.00015) of an inch. The upper thickness limit is generally not critical and is governed by secondary considerations such as cost. Generally, however, a thickness of about 1,500 millionths (0.0015) of an inch, preferably about 1,000 millionths (0.001) of an inch, and more preferably about 750 millionths (0.00075) of an inch should not be exceeded. The bright nickel layer 16 generally has a thickness of at least about 50 millionths (0.00005) of an inch, preferably at least about 125 millionths (0.000125) of an inch, and more preferably at least about 250 millionths (0.00025) of an inch. The upper thickness range of the bright nickel layer is not critical and is generally controlled by considerations such as cost. Generally, however, a thickness of about 2,500 millionths (0.0025) of an inch, preferably about 2,000 millionths (0.002) of an inch, and more preferably about 1,500 millionths (0.0015) of an inch should not be exceeded. The bright nickel layer 16 also functions as a leveling layer which tends to cover or fill in imperfections in the substrate.

Disposed over the nickel layer 13, preferably the bright nickel layer 16, is a layer 21 comprised of chrome. The chrome layer 21 may be deposited on layer 16 by conventional and well known chromium electroplating techniques. These techniques along

with various chrome plating baths are disclosed in Brassard, "Decorative Electroplating - A Process in Transition", Metal Finishing, pp. 105-108, June 1988; Zaki, "Chromium Plating", PF Directory, pp. 146-160; and in U.S. Patent Nos. 4,460,438, 4,234,396, and 4,093,522, all of which are incorporated herein by reference.

Chrome plating baths are well known and commercially available. A typical chrome plating bath contains chromic acid or salts thereof, and catalyst ion such as sulfate or fluoride. The catalyst ions can be provided by sulfuric acid or its salts and fluosilicic acid. The baths may be operated at a temperature of about 112° - 116°F. Typically in chrome plating a current density of about 150 amps per square foot, at about 5 to 9 volts is utilized.

The chrome layer generally has a thickness of at least about 2 millionths (0.000002) of an inch, preferably at least about 5 millionths (0.000005) of an inch, and more preferably at least about 8 millionths (0.000008) of an inch. Generally, the upper range of thickness is not critical and is determined by secondary considerations such as cost. However, the thickness of the chrome layer should generally not exceed about 60 millionths (0.00006) of an inch, preferably about 50 millionths (0.00005) of an inch, and more preferably about 40 millionths (0.00004) of an inch.

Disposed over chrome layer 21 is a layer 22 comprised of a non-precious refractory metal or metal alloy such as hafnium, tantalum, zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, preferably zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, and more preferably zirconium.

Layer 22 is deposited on layer 21 by conventional and well known techniques including vapor deposition such as cathodic arc evaporation (CAE) or sputtering, and the like. Sputtering techniques and equipment are disclosed, inter alia, in J. Vossen and W. Kern "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991; R. Boxman et al, "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", Noyes Pub., 1995; and U.S. patent Nos. 4,162,954, and 4,591,418, all of which are incorporated herein by reference.

Briefly, in the sputtering deposition process a refractory metal (such as titanium or zirconium) target, which is the cathode, and the substrate are placed in a vacuum chamber. The air in the chamber is evacuated to produce vacuum conditions in the chamber. An inert gas, such as Argon, is introduced into the chamber. The gas particles are ionized and are accelerated to the target to dislodge titanium or zirconium atoms. The dislodged target material is then typically deposited as a coating film on the substrate.

In cathodic arc evaporation, an electric arc of typically several hundred amperes is struck on the surface of a metal cathode

such as zirconium or titanium. The arc vaporizes the cathode material, which then condenses on the substrates forming a coating.

Layer 22 has a thickness which is generally at least about 0.25 millionths (0.00000025) of an inch, preferably at least about 0.5 millionths (0.0000005) of an inch, and more preferably at least about one millionth (0.000001) of an inch. The upper thickness range is not critical and is generally dependent upon considerations such as cost. Generally, however, layer 22 should not be thicker than about 50 millionths (0.00005) of an inch, preferably about 15 millionths (0.000015) of an inch, and more preferably about 10 millionths (0.000010) of an inch.

In a preferred embodiment of the present invention layer 22 is comprised of titanium, zirconium or zirconium-titanium alloy, preferably zirconium, and is deposited by sputtering or cathodic arc evaporation.

A sandwich layer 26 comprised of alternating layers of a non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound 28 and a non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy 30 is deposited over the refractory metal or refractory metal alloy layer 22 such as zirconium or zirconium-titanium alloy. Such a structure is illustrated in Figs. 1 and 2 wherein 22 represents the refractory metal or refractory metal alloy layer, preferably zirconium or zirconium-titanium alloy, 26 represents the sandwich layer, 28 represents a non-

precious refractory metal compound layer or non-precious refractory metal alloy compound layer, and 30 represents a non-precious refractory metal layer or non-precious refractory metal alloy layer.

The non-precious refractory metals and non-precious refractory metal alloys comprising layers 30 include hafnium, tantalum, titanium, zirconium, zirconium-titanium alloy, zirconium-hafnium alloy, and the like, preferably zirconium, titanium, or zirconium-titanium alloy, and more preferably zirconium or zirconium-titanium alloy.

The non-precious refractory metal compounds and non-precious refractory metal alloy compounds comprising layers 28 include hafnium compounds, tantalum compounds, titanium compounds, zirconium compounds, and zirconium-titanium alloy compounds, preferably titanium compounds, zirconium compounds, or zirconium-titanium alloy compounds, and more preferably zirconium compounds. These compounds are selected from nitrides, carbides and carbonitrides, with the nitrides being preferred. Thus, the titanium compound is selected from titanium nitride, titanium carbide and titanium carbonitride, with titanium nitride being preferred. The zirconium compound is selected from zirconium nitride, zirconium carbide and zirconium carbonitride, with zirconium nitride being preferred.

The sandwich layer 26 generally has an average thickness of from about two millionths (0.000002) of an inch to about 40 millionths (0.00004) of an inch, preferably from about four millionths (0.000004) of an inch to about 35 millionths (0.000035) of an inch, and more preferably from about six millionths (0.000006) of an inch to about 30 millionths (0.00003) of an inch.

Each of layers 28 and 30 generally has a thickness of at least about 0.01 millionths (0.00000001) of an inch, preferably at least about 0.25 millionths (0.00000025) of an inch, and more preferably at least about 0.5 millionths (0.0000005) of an inch. Generally, layers 28 and 30 should not be thicker than about 15 millionths (0.000015) of an inch, preferably about 10 millionths (0.00001) of an inch, and more preferably about 5 millionths (0.000005) of an inch.

A method of forming the sandwich layer 26 is by utilizing sputtering or cathodic arc evaporation to deposit a layer 30 of non-precious refractory metal such as zirconium or titanium followed by reactive sputtering or reactive cathodic arc evaporation to deposit a layer 28 of non-precious refractory metal nitride such as zirconium nitride or titanium nitride.

Preferably the flow rate of nitrogen gas is varied (pulsed) during vapor deposition such as reactive sputtering between zero (no nitrogen gas or a reduced value is introduced) to the introduction of nitrogen at a desired value to form multiple

alternating layers of metal 30 and metal nitride 28 in the sandwich layer 26.

The number of alternating layers of refractory metal 30 and refractory metal compound layers 28 in sandwich layer 26 is generally at least about 2, preferably at least about 4, and more preferably at least about 6. Generally, the number of alternating layers of refractory metal 30 and refractory metal compound 28 in sandwich layer 26 should not exceed about 50, preferably about 40, and more preferably about 30.

In one embodiment of the invention, as illustrated in Figs. 1 and 2, vapor deposited over the sandwich layer 26 is a layer 32 comprised of a non-precious refractory metal compound or non-precious refractory metal alloy compound, preferably a nitride, carbide or carbonitride, and more preferably a nitride.

Layer 32 is comprised of a hafnium compound, a tantalum compound, a titanium compound, a zirconium-titanium alloy compound, or a zirconium compound, preferably a titanium compound, a zirconium-titanium alloy compound, or a zirconium compound, and more preferably a zirconium compound. The titanium compound is selected from titanium nitride, titanium carbide, and titanium carbonitride, with titanium nitride being preferred. The zirconium compound is selected from zirconium nitride, zirconium carbonitride, and zirconium carbide, with zirconium nitride being preferred.

Layer 32 provides wear and abrasion resistance and the desired color or appearance, such as for example, polished brass. Layer 32 is deposited on layer 26 by any of the well known and conventional vapor deposition techniques such as, for example, reactive sputtering and cathodic arc evaporation.

Reactive cathodic arc evaporation and reactive sputtering are generally similar to ordinary sputtering and cathodic arc evaporation except that a reactive gas is introduced into the chamber which reacts with the dislodged target material. Thus, in the case where zirconium nitride is the layer 32, the cathode is comprised of zirconium and nitrogen is the reactive gas introduced into the chamber. By controlling the amount of nitrogen available to react with the zirconium, the color of the zirconium nitride can be adjusted to be similar to that of brass of various hues.

Layer 32 has a thickness at least effective to provide abrasion resistance. Generally, this thickness is at least 0.1 millionths (0.000001) of an inch, preferably at least 1 millionth (0.000001) of an inch, and more preferably at least 2 millionths (0.000002) of an inch. The upper thickness range is generally not critical and is dependent upon secondary considerations such as cost. Generally a thickness of about 30 millionths (0.00003) of an inch, preferably about 25 millionths (0.000025) of an inch, and more preferably about 20 millionths (0.000020) of an inch should not be exceeded.

Zirconium nitride is a preferred coating material as it most closely provides the appearance of polished brass.

In one embodiment of the invention a layer 34 comprised of the reaction products of a non-precious refractory metal or metal alloy, an oxygen containing gas such as oxygen, and nitrogen is deposited onto layer 32. The metals that may be employed in the practice of this invention are those which are capable of forming both a metal oxide and a metal nitride under suitable conditions, for example, using a reactive gas comprised of oxygen and nitrogen. The metals may be, for example, tantalum, hafnium, zirconium, zirconium-titanium alloy, and titanium, preferably titanium, zirconium-titanium alloy and zirconium, and more preferably zirconium.

The reaction products of the metal or metal alloy, oxygen and nitrogen are generally comprised of the metal or metal alloy oxide, metal or metal alloy nitride and metal or metal alloy oxy-nitride. Thus, for example, the reaction products of zirconium, oxygen and nitrogen comprise zirconium oxide, zirconium nitride and zirconium oxy-nitride. . These metal oxides and metal nitrides including zirconium oxide and zirconium nitride alloys and their preparation and deposition are conventional and well known, and are disclosed, inter alia, in U.S. patent No. 5,367,285, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

The layer 34 can be deposited by well known and conventional vapor deposition techniques, including reactive sputtering and cathodic arc evaporation.

In another embodiment instead of layer 34 being comprised of the reaction products of a refractory metal or refractory metal alloy, oxygen and nitrogen, it is comprised of non-precious refractory metal oxide or non-precious refractory metal alloy oxide. The refractory metal oxides and refractory metal alloy oxides of which layer 34 is comprised include, but are not limited to, hafnium oxide, tantalum oxide, zirconium oxide, titanium oxide, and zirconium-titanium alloy oxide, preferably titanium oxide, zirconium oxide, and zirconium-titanium alloy oxide, and more preferably zirconium oxide. These oxides and their preparation are conventional and well known.

Layer 34 containing (i) the reaction products of non-precious refractory metal or non-precious refractory metal alloy, oxygen and nitrogen, or (ii) non-precious refractory metal oxide or non-precious refractory metal alloy oxide generally has a thickness at least effective to provide improved acid resistance. Generally this thickness is at least about five hundredths of a millionth (0.0000005) of an inch, preferably at least about one tenth of a millionth (0.0000001) of an inch, and more preferably at least about 0.15 of a millionth (0.00000015) of an inch. Generally, layer 34 should not be thicker than about five millionths

(0.000005) of an inch, preferably about two millionths (0.000002) of an inch, and more preferably about one millionth (0.000001) of an inch.

In the embodiment illustrated in Fig. 2 the vapor deposited coating layers 22, 26, 32 and 34 are applied directly onto the surface of the substrate 12 without the presence of any intervening electroplated layers. The reference numerals 22, 26, 28, 32 and 34 represent the same layers as described supra with respect to Fig. 1.

In order that the invention may be more readily understood the following example is provided. The example is illustrative and does not limit the invention thereto.

EXAMPLE 1

Brass faucets are placed in a conventional soak cleaner bath containing the standard and well known soaps, detergents, defloculants and the like which is maintained at a pH of 8.9 - 9.2 and a temperature of 180 - 200°F for about 10 minutes. The brass faucets are then placed in a conventional ultrasonic alkaline cleaner bath. The ultrasonic cleaner bath has a pH of 8.9 - 9.2, is maintained at a temperature of about 160 - 180°F, and contains the conventional and well known soaps, detergents, defloculants and the like. After the ultrasonic cleaning the faucets are rinsed and placed in a conventional alkaline electro cleaner bath. The electro cleaner bath is maintained at a temperature of about 140 -

180°F, a pH of about 10.5 - 11.5, and contains standard and conventional detergents. The faucets are then rinsed twice and placed in a conventional acid activator bath. The acid activator bath has a pH of about 2.0 - 3.0, is at an ambient temperature, and contains a sodium fluoride based acid salt. The faucets are then rinsed twice and placed in a bright nickel plating bath for about 12 minutes. The bright nickel bath is generally a conventional bath which is maintained at a temperature of about 130 - 150°F, a pH of about 4.0, contains NiSO_4 , NiCl_2 , boric acid, and brighteners. A bright nickel layer of an average thickness of about 400 millionths (0.0004) of an inch is deposited on the faucet surface. The bright nickel plated faucets are rinsed three times and then placed in a conventional, commercially available hexavalent chromium plating bath using conventional chromium plating equipment for about seven minutes. The hexavalent chromium bath is a conventional and well known bath which contains about 32 ounces/gallon of chromic acid. The bath also contains the conventional and well known chromium plating additives. The bath is maintained at a temperature of about 112°-116°F, and utilizes a mixed sulfate/fluoride catalyst. The chromic acid to sulfate ratio is about 200:1. A chromium layer of about 10 millionths (0.00001) of an inch is deposited on the surface of the bright nickel layer. The faucets are thoroughly rinsed in deionized water and then dried. The chromium plated faucets are placed in a cathodic arc

evaporation plating vessel. The vessel is generally a cylindrical enclosure containing a vacuum chamber which is adapted to be evacuated by means of pumps. A source of argon gas is connected to the chamber by an adjustable valve for varying the rate of flow of argon into the chamber. In addition, a source of nitrogen gas is connected to the chamber by an adjustable valve for varying the rate of flow of nitrogen into the chamber.

A cylindrical cathode is mounted in the center of the chamber and connected to negative outputs of a variable D.C. power supply. The positive side of the power supply is connected to the chamber wall. The cathode material comprises zirconium.

The plated faucets are mounted on spindles, 16 of which are mounted on a ring around the outside of the cathode. The entire ring rotates around the cathode while each spindle also rotates around its own axis, resulting in a so-called planetary motion which provides uniform exposure to the cathode for the multiple faucets mounted around each spindle. The ring typically rotates at several rpm, while each spindle makes several revolutions per ring revolution. The spindles are electrically isolated from the chamber and provided with rotatable contacts so that a bias voltage may be applied to the substrates during coating.

The vacuum chamber is evacuated to a pressure of about 5×10^{-3} millibar and heated to about 150°C.

The electroplated faucets are then subjected to a high-bias arc plasma cleaning in which a (negative) bias voltage of about 500 volts is applied to the electroplated faucets while an arc of approximately 500 amperes is struck and sustained on the cathode. The duration of the cleaning is approximately five minutes.

Argon gas is introduced at a rate sufficient to maintain a pressure of about 3×10^{-2} millibars. A layer of zirconium having an average thickness of about 4 millionths (0.000004) of an inch is deposited on the chrome plated faucets during a three minute period. The cathodic arc deposition process comprises applying D.C. power to the cathode to achieve a current flow of about 500 amps, introducing argon gas into the vessel to maintain the pressure in the vessel at about 1×10^{-2} millibar, and rotating the faucets in a planetary fashion described above.

After the zirconium layer is deposited the sandwich layer is applied onto the zirconium layer. A flow of nitrogen is introduced into the vacuum chamber periodically while the arc discharge continues at approximately 500 amperes. The nitrogen flow rate is pulsed, i.e. changed periodically from a maximum flow rate, sufficient to fully react the zirconium atoms arriving at the substrate to form zirconium nitride, and a minimum flow rate equal to zero or some lower value not sufficient to fully react with all the zirconium. The period of the nitrogen flow pulsing is one to two minutes (30 seconds to one minute on, then off). The total

time for pulsed deposition is about 15 minutes, resulting in a sandwich stack with 10 to 15 layers of thickness of about one to 1.5 millionths of an inch each. The deposited material in the sandwich layer alternates between fully reacted zirconium nitride and zirconium metal (or substoichiometric ZrN with much smaller nitrogen content).

After the sandwich layer is deposited, the nitrogen flow rate is left at its maximum value (sufficient to form fully reacted zirconium nitride) for a time of five to ten minutes to form a thicker "color layer" on top of the sandwich layer. After this zirconium nitride layer is deposited, an additional flow of oxygen of approximately 0.1 standard liters per minute is introduced for a time of thirty seconds to one minute, while maintaining nitrogen and argon flow rates at their previous values. A thin layer of mixed reaction products is formed (zirconium oxy-nitride), with thickness approximately 0.2 to 0.5 millionths of an inch. The arc is extinguished at the end of this last deposition period, the vacuum chamber is vented and the coated substrates removed.

While certain embodiments of the invention have been described for purposes of illustration, it is to be understood that there may be various embodiments and modifications within the general scope of the invention.

Claims:

1. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

at least one layer comprised of nickel;

layer comprised of chrome;

layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

sandwich layer comprised of plurality of alternating layers comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound; and

layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide, or zirconium-titanium alloy oxide.

2. The article of claim 1 wherein said layer comprised of zirconium compound, titanium compound, or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.

3. The article of claim 1 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

4. The article of claim 3 where in said layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.
5. The article of claim 4 wherein said layer comprised of zirconium compound is comprised of zirconium nitride.
6. The article of claim 5 wherein said layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide, or zirconium-titanium alloy oxide is comprised of zirconium oxide.
7. The article of claim 2 wherein said layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide, or zirconium-titanium alloy oxide is comprised of zirconium oxide.
8. The article of claim 6 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of one layer comprised of nickel.
9. The article of claim 1 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of one layer comprised of nickel.
10. The article of claim 6 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of two different layers comprised of nickel.

11. The article of claim 10 wherein one of said layers comprised of nickel is comprised of semi-bright nickel..
12. The article of claim 11 wherein the second of said layers comprised of nickel is comprised of bright nickel.
13. The article of claim 1 wherein said at least one layer comprised of nickel is comprised of two different layers comprised of nickel.
14. The article of claim 13 wherein one of said layers comprised of nickel is comprised of semi-bright nickel..
15. The article of claim 14 wherein the second of said layers comprised of nickel is comprised of bright nickel.
16. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:
 - at least one layer comprised of nickel;
 - layer comprised of chrome;
 - layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;
 - sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium compound, titanium compound or

zirconium-titanium alloy compound and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

layer comprised of zirconium compound, titanium compound; and layer comprised of reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen.

17. The article of claim 16 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

18. The article of claim 17 wherein said layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.

19. The article of claim 18 wherein said layer comprised of the reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen is comprised of reaction products of zirconium, oxygen and nitrogen.

20. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

layer comprised of semi-bright nickel;

layer comprised of bright nickel;

layer comprised of chrome;

layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride; and

layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide or zirconium-titanium alloy oxide.

21. The article of claim 20 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

22. The article of claim 21 wherein said layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride is comprised of zirconium nitride.

23. The article of claim 22 wherein said layer comprised of zirconium oxide, titanium oxide or zirconium-titanium alloy oxide is comprised of zirconium oxide.

24. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

layer comprised of semi-bright nickel;

layer comprised of bright nickel;

layer comprised of chrome;

layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium nitride, titanium nitride, or zirconium-titanium alloy nitride and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride, or zirconium-titanium alloy nitride; and

layer comprised of reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen.

25. The article of claim 24 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.

26. The article of claim 25 wherein said layer comprised of zirconium nitride, titanium nitride or zirconium-titanium alloy nitride is comprised of zirconium nitride.

27. The article of claim 25 wherein said layer comprised of the reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen is comprised of the reaction products of zirconium, oxygen and nitrogen.

28. An article having on at least a portion of its surface a coating comprising:

layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

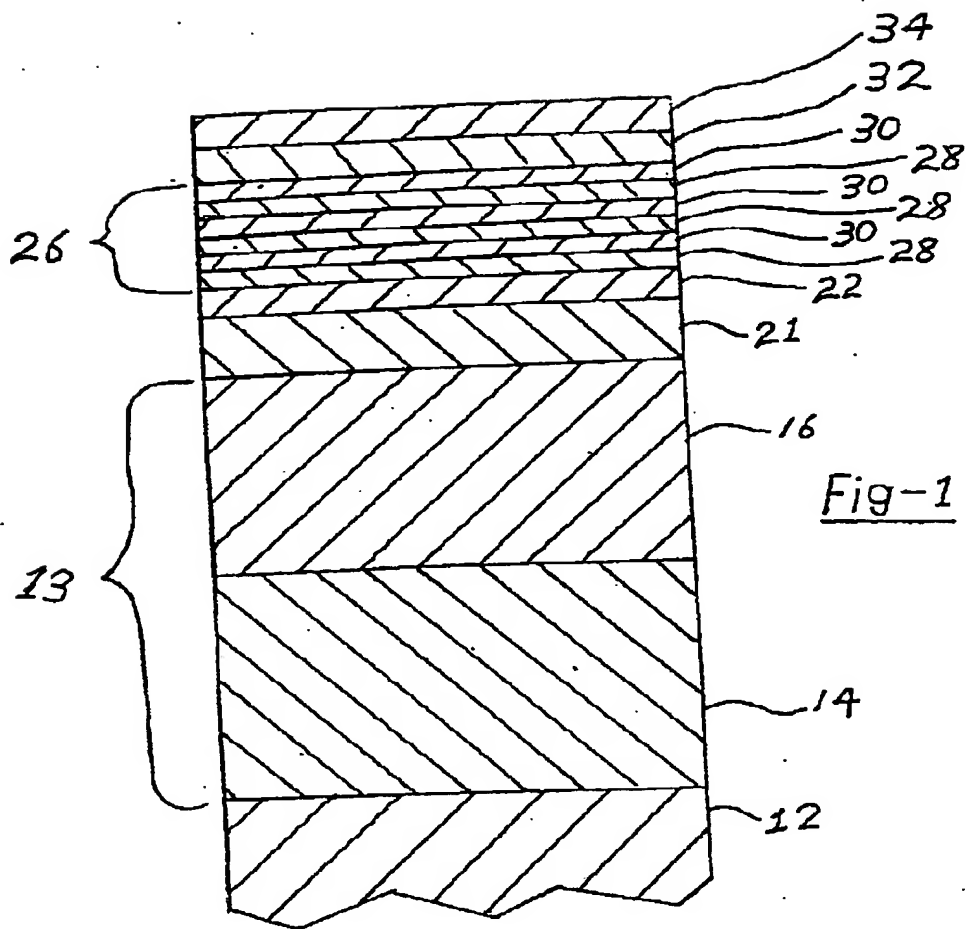
sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound and zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy;

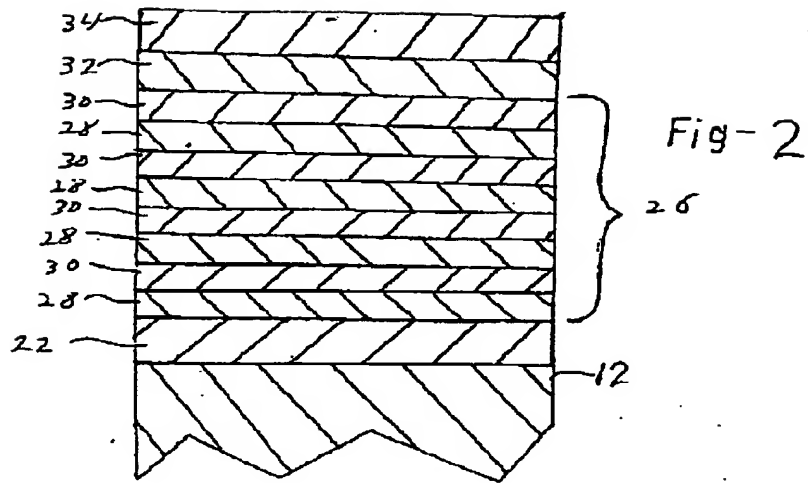
layer comprised of zirconium compound, titanium compound or zirconium-titanium alloy compound; and

layer comprised of reaction products of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy, oxygen and nitrogen.

29. The article of claim 28 wherein said layer comprised of zirconium compound, titanium compound, or zirconium-titanium alloy compound is comprised of zirconium compound.

30. The article of claim 28 wherein said layer comprised of zirconium, titanium or zirconium-titanium alloy is comprised of zirconium.





1 Abstract

Abstract of the Disclosure

An article is coated with a multi-layer coating comprising a nickel layer, a chrome layer, a refractory metal layer, preferably zirconium layer, a sandwich layer comprised of a plurality of alternating layers of a refractory metal compound and a refractory metal compound layer, preferably zirconium nitride layer, and a refractory metal oxide layer or a layer comprised of the reaction products of refractory metal, oxygen and nitrogen. The coating provides the color of polished brass to the article and also provides abrasion protection, corrosion protection, and improved acid resistance.

2 Representative Drawing

Fig. 1